

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—8428

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 59/68  
C 08 F 2/48  
C 08 L 61/06  
61/20

識別記号

庁内整理番号

2102—4 J  
6505—4 J  
7455—4 J  
7455—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)1月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 16 頁)

## ⑭ 光重合性及び熱重合性組成物

⑮ 特 願 昭55—83429

⑯ 出 願 昭55(1980)6月19日

優先権主張 ⑰ 1979年6月19日 ⑱ イギリス  
(GB) ⑲ 7921380

⑳ 1980年2月27日 ㉑ イギリス  
(GB) ㉒ 8006626

㉓ 発 明 者 ジョージ・エドワード・グリーン  
ン  
イギリス国ケンブリッジ・シー  
ビー2 5 デーエス・ステープ

ルボード・チャーチ・ストリー  
ト18

㉔ 発 明 者 エドワード・アービング  
イギリス国ケンブリッジ・シー  
ビー5 Oエーエス・パーウェ  
ル・スワツファム・ロード41

㉕ 出 願 人 チバ・ガイギー・アクチエンゲ  
ゼルシャフト  
スイス国バーゼル市クリベック  
ストラーセ141

㉖ 代 理 人 弁理士 萼優美 外1名

## 明 細 書

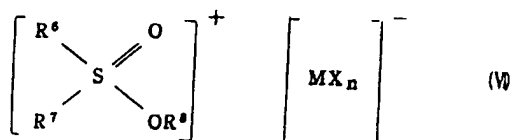
## 1. 発明の名称

光重合性及び熱重合性組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) a) カチオン性触媒の影響下で高分子量物質  
に交換され得る化合物若しくは該化合物の混  
合物と

b) 次式:



(式中、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は各々I)ハロゲン原子で置換されていてもよくそして鎖がエーテル酸素原子若しくはスルホニル基で中断されていてもよい炭素原子数1ないし6のアルキル基、II)炭素原子数6ないし15のアリール基、またはIII)炭素原子数6ないし15のアリールオキシ基を表わすか、またはR<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は上記式の硫黄原子と一緒になって複素環式基を形成

(1)

する炭素原子数4ないし10の二価の基を表わし、R<sup>8</sup>は炭素原子数6ないし15のアリール基を表わし、Mは金属原子若しくはメタロイド原子を表わし、Xはハロゲン原子を表わし、nは4, 5または6でMの原子価より大きい数を表わす。)で表わされるアリールオキシスルホキシニウム塩の有効量とからなることを特徴とする光重合性及び熱重合性組成物。

(2) 式Ⅰにおいて、

R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は各々炭素原子数6ないし11のアリール若しくはアリールオキシ基を表わす特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) 式Ⅰにおいて、

R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>が一緒になって形成した炭素原子と水素原子とからのみ構成される単環式鎖を表わす特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(4) 式Ⅰにおいて、

R<sup>6</sup>が未置換または各々炭素原子数1ないし4のアルキル若しくはアルコキシ基1個若し

くは2個によって、ニトロ基1個若しくは2個によってまたはフッ素原子、塩素原子若しくは臭素原子1個若しくは2個によって置換されたフェニル若しくはナフチル基を表わす特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(5) 式Ⅵにおいて、

Mはホウ素、硼、砒素、アンチモンまたはビスマスを表わし、Xはフッ素原子若しくは塩素原子を表わす特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(6) b)がジフェニルフェノキシスルホキシニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルジフェノキシスルホキシニウムヘキサフルオロホスフェート、メチルジフェノキシスルホキシニウムヘキサフルオロホスフェート、p-トリルフェノキシ-p-トリルオキシスルホキシニウムヘキサフルオロホスフェート、エチル(エチルスルホニルメチル)-p-トリルオキシスルホキシニウムヘキサフルオロホスフェート、p-クロロフェ

(3)

範囲第1項記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、カチオンの重合性物質とアリールオキシスルホキシニウム塩とからなる組成物に関する。

また本発明は、化学線によるこのような組成物の重合及びこのようにして得た光重合した生成物の熱硬化剤の存在下熱による場合によっては更に架橋すること、このような組成物の熱だけの作用による重合及びこのような組成物の印刷版、印刷回路及び強化複合材料における表面塗料として及び接着剤としての使用に関する。

多くの理由で、化学線によって有機材料の重合を誘発させるのが望ましいとされている。光重合手順の使用は、例えば毒性、可燃性及び汚染の危険を伴う有機溶媒の使用と溶媒回収のコストを回避することができる。光重合は、きまった範囲即ち照射した範囲に限定された樹脂組成物の不硬化を可能とするので、印刷回路及び印刷板の製造を可能とするとか、または所望

(5)

ノキシ-p-トリルフェノキシスルホキシニウムヘキサフルオロホスフェート、1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロホスフェート、1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウムテトラフルオロボレートまたは1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロアンチモネートである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(7) a)が1,2-エポキシド、ビニルモノマー若しくはプレポリマー、アミノプラストまたはフェノプラストである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(8) a)がエポキシド樹脂またはフェノールとアルデヒドとから作られたレゾール樹脂である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(9) a)100重量部当りb)0.1ないし7.5重量部含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(10) 更にエポキシド樹脂若しくはレゾール樹脂の潜熱硬化剤を硬化量含有する特許請求の範囲

(4)

の区画に制限した基質の接着を可能とする。更に製造工程においては、照射手順は、加熱及びその結果としての冷却工程を伴う方法よりはしばしば急速である。

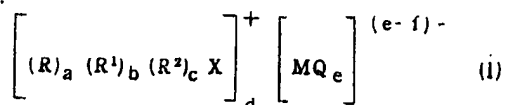
或る種の芳香族ジアゾニウム塩は、化学線の照射によって分解を受け、この塩をカチオンの重合し得る物質と混合した場合には、照射によって発生したルイス酸が重合を誘発することはずっと以前から公知である(例えば英国特許第1,321,263号明細書参照)。しかしながらこのジアゾニウム塩は完全に満足し得るものではなかった;即ち、ジアゾニウム塩とカチオンの重合性物質との混合物の可使時間が特に日光の下ではあまりにも短かすぎるし、そして第2にルイス酸触媒の遊離中に副反応が発生し、このガスの発生が触媒をうまく使用し得る方法の範囲を制限する。

それ故照射によって酸触媒を遊離させながら、副反応を発生せしめない他の化合物でこれらジアゾニウム塩を置き換える多くの提案がなされて

(6)

きた：特に硫黄のオニウム塩とヨードニウム塩が集中的に研究されてきた。

このようにして、英国特許第1516511号明細書及び対応する米国特許第4058401号明細書に於て、モノ-1,2-エポキシド、エポキシド樹脂（即ち平均1個以上の1,2-エポキシド基を含有する物質）またはこれらの混合物が、輻射エネルギーに暴露された時ブレンステッド酸触媒の脱離によってエポキシド（またはポリエポキシド）を重合若しくは硬化させ得る量存在する酸素、硫黄、セレン若しくはテルルの輻射線感受性芳香族オニウム塩によって重合若しくは硬化し得ることが最近開示された。このような塩として明細書中に記載されているのは、次式Ⅰ：



（式中、Rは1個の芳香族基を表わし、R<sup>1</sup>はアルキル基、シクロアルキル基または置換されたアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>は複素環式若しくは縮

(7)

状化合物から選ばれる1,2-エポキシド基を含有しない単量体若しくは初期重合体のカチオンの重合性有機物質も、前記ⅥA族元素の輻射線感受性オニウム塩の有効量の存在下輻射エネルギーに暴露することによって重合し得ることを開示している。同様に上記式Ⅰで表わされるオニウム塩だけが記載されている。

更により最近には、米国特許第4102687号明細書に於て、同じ特許権者が尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂及びフェノールホルムアルデヒド樹脂の硬化を、第ⅥA族オニウム塩の存在下で紫外線照射して開始させ、加熱によって硬化を完了させ得ることを開示している。再び式Ⅰで表わされるオニウム塩だけが記載されている。

その後硫黄のオニウム塩に関するこの特許権者の開示は、スルホニウム塩に限定された。

このように英国特許第1535492号明細書には、エポキシド樹脂、ビニルモノマー及びプレポリマー、環状有機エーテル、環状有機エステ

合環構造を形成する多価脂肪族若しくは芳香族基を表わし、Xは酸素原子、硫黄原子、セレンまたはテルルを表わし、Mは金属原子またはメタロイド原子、例えばアンチモン、鉄、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、ホウ素、燐またはヒ素を表わし、Qはハロゲン基を表わし、aは0, 1, 2または3を表わし、bは0, 1または2を表わし、cは0または1を表わし、a+b+cの合計は3またはXの原子価を表わし、dは(e-f)を表わし、fはMの原子価であり、2ないし7の整数を表わし、eはfより大きい8までの整数を表わす。）で表わされる化合物だけである。

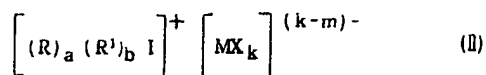
この直後の英国特許第1518141号明細書及び対応する米国特許第4058400号明細書に於ては、同じ特許権者がビニルモノマー、ビニルプレポリマー、環状エーテル、環状エステル、環状スルフィド、環状アミン及び有機ケイ素環

(8)

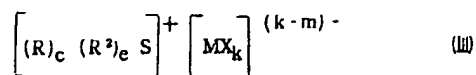
ル、環状有機スルフィド、環状アミン及び環状有機ケイ素化合物のカチオンの重合のためのアリールスルホン酸、ハロアリールスルホン酸、アルキルスルホン酸及びハロアルキルスルホン酸の輻射線感受性スルホニウム塩の使用が記載されている。

米国特許第4139385号明細書には、ポリチオールによるポリオレフィンの硬化において、スルホニウム及び他の塩の使用が開示されている。ジアリルフタレート、ジアリルマレートまたはトリアリルシアヌレートのようなポリエチレン性不飽和化合物を、トリメチロールプロパン-トリチオグリコレートまたはペンタエリトリットテトラ(3-メルカプトプロピオネート)のようなポリチオール及び例えばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルゼネートまたはテトラフルオロボレートと混合し、それから紫外線照射する。触媒として使用する塩は、

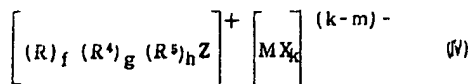
次式Ⅱ：



または III :



または IV :



(式中、R は 1 価の芳香族基を表わし、

R<sup>1</sup> は 2 価の芳香族基を表わし、

R<sup>2</sup> は複素環式若しくは融合環構造を形成する多価脂肪族若しくは芳香族基を表わし、

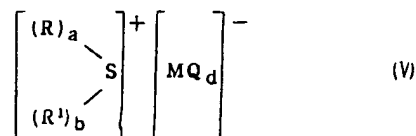
R<sup>3</sup> はアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基または置換されたアルキル基を表わし、

R<sup>4</sup> は芳香族、複素環式または融合環構造を形成する多価の基を表わし、

M は金属原子若しくはメタロイド原子を表わし、

X はハロゲン基を表わし、

(II)



で表わされるトリアリールスルホニウム塩を、照射によってグリシジルアクリレートのような 1,2-エポキシド基を含有する脂肪族不飽和組成物またはエポキシド樹脂とメチルメタクリレート、ポリエステル若しくはスチレンのような脂肪族不飽和物質との混合物の硬化を開始させるのに使用し得ることが開示されている。式 V において、R は置換されていてもよい炭素原子数 6 ないし 13 の芳香族炭化水素若しくは複素環式基を表わし、R<sup>1</sup> は置換されていてもよい二価の芳香族炭化水素または複素環式基を表わし、a は 1 または 3 を表わし、b は 0 または 1 を表わし、S は 3 の原子価を有し、この原子価は R 単独または R と R<sup>1</sup> との組み合わせによって満たされていてもよく、M は金属原子若しくはメタロイド原子を表わし、Q はハロゲン基を表わし、そ

Z は窒素、磷、ヒ素、ビスマスまたはアンチモン原子を表わし、

a は 0 または 2 を表わし、

b は 0 または 1 を表わすが、a+b=2 若しくはヨウ素の原子価を表わし、

c は 0 または 3 を表わし、

d は 0 または 2 を表わし、

e は 0 または 1 を表わすが、(c+d+e)=3 または硫黄の原子価を表わし、

f は 0 ないし 4 の整数を表わし、

g は 0, 1 または 2 を表わし、

h は 0, 1 または 2 を表わし、(f+g+h)=4

または Z の原子価を表わし、

j は (k-m) を表わし、

m は M の原子価であり、2 ないし 7 を表わし、

k は 1 より上で 8 以下の整数を表わす。) で表わされる全ての化合物である。

西ドイツ特許第 2833648 号明細書には、次式 V :

(II)

して d は 4, 5 または 6 を表わす。

米国特許第 4136102 号明細書には、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネートまたはヘキサフルオロアンチモネートアニオンを含有する種々のスルホニウム塩及びこれら化合物のエポキシド樹脂の硬化への使用が記載されている。これらは種々の不特定環状有機及び環状有機ケイ素化合物の重合にも有用であると記載されている。

西ドイツ公開特許第 2730725 号公報には、芳香族オニウム塩によるポリビニルアセタールをも含有するエポキシド樹脂組成物の光硬化が開示されている。ここに記載の硫黄のオニウム塩は式 I で表わされる化合物だけである。

米国特許第 4081276 号明細書には、光重合開始剤の層を照射エネルギーに暴露し、それからカチオンの重合性物質例えばエポキシド樹脂と接触させるフォトレジスト画像特に印刷回路の形成方法が記載されている。再びここに記載の硫黄のオニウム塩は前記式 I で表わされる化

合物である。

他の特許権者は、ベルギー特許第 845746 号明細書に於て、触媒として芳香族スルホニウム塩若しくは芳香族ヨードニウム塩を使用する分子当り 1.5 エポキシ基以上のポキシド官能価を有する化合物と少くとも 1 のヒドロキシ官能価を有する化合物とからなる混合物の光重合を記載している。

米国特許第 4090936 号明細書に於て、この第 2 の特許権者は、(a) 約 1 ないし 1.3 の範囲内の平均エポキシド官能価を有する有機化合物、(b) (a) と相溶性があり、ガラス転移温度約 -20℃ ないし 105℃ の範囲内である、少くとも 1 個のアクリレート若しくはメタクリレートモノマーから誘導された重合体、またはスチレンとアリルアルコールとの共重合体、またはポリビニルブテラート重合体である有機重合体の (a) の重量に対して 3 ないし 50 重量部及び (c) 第 VA 族若しくは第 VIA 族元素のオニウム塩またはハロニウム塩である芳香族鎧塩光重合開始剤とからな

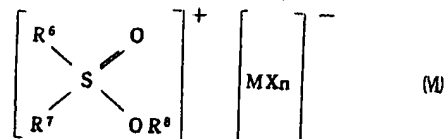
(4)

によっても硬化し得ることを見出した。

更にアリールオキシスルホキソニウム塩の利点は、これらを含む組成物が、触媒として通常のスルホニウム塩を含むものと相違して、照射によって不快なメルカプタン臭を生ぜしめない。

従って本発明は、a) カチオン性触媒の影響下で高分子量に変換され得る化合物若しくは該化合物の混合物と

b) 次式 (I) :



(式中、R<sup>6</sup>及 R<sup>7</sup>は各々 i) ハロゲン原子で置換されていてもよくそして鎖がエーテル酸素原子若しくはスルホニル基で中断されていてもよい炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、ii) 炭素原子数 6 ないし 15 のアリール基、または iii) 炭素原子数 6 ないし 15 のアリールオキシ基を表わす

(5)

る光硬化性液体組成物を記載している。

この第 2 の特許権者の米国特許第 4069054 号明細書の他の開示は、カチオンの重合性モノマー、芳香族スルホニウム化合物及び増感剤として芳香族第三アミン、芳香族第三ジアミンまたは芳香族多環式化合物とを含む光重合性組成物に関するものである。

芳香族スルホニウム塩、即ちトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、エポキシド樹脂の光重合の為に商業的に使用されてきた。

本発明者等は、驚くべきことにカチオンの重合性物質がアリールオキシスルホキソニウム塩によって光重合し得ることを見出した。触媒としてのこれら塩の使用は、一般には従来技術のスルホニウム若しくはヨードニウム塩の使用よりは、光重合がより早く進行する。更に米国特許第 4102687 号明細書の教示から予期されるものとは反対に、本発明者等は、炭素-ホルムアルデヒド樹脂が照射または熱の適用のいずれ

(6)

か、または R<sup>6</sup>及び R<sup>7</sup>は上記式の価原子と一緒になって複素環式基を形成する炭素原子数 4 ないし 10 の二価の基を表わし、R<sup>8</sup>は炭素原子数 6 ないし 15 のアリール基を表わし、M は金属原子若しくはメタロイド原子を表わし、X はハロゲン原子好ましくはフッ素原子若しくは塩素原子を表わし、n は 4, 5 または 6 で M の原子価より 1 大きい数を表わす。) で表わされるアリールオキシスルホキソニウム塩の有効量とからなる組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、本発明の前記組成物に化学線を照射することからなるカチオン系触媒の作用下で高分子量物質に変換され得る化合物若しくは化合物の混合物を高分子量物質に変換する方法を提供することである。

本発明者等は、カチオンの重合性物質も本発明の組成物を加熱することによって重合され得ることを見出した。

従って本発明の第三の目的は、本発明の前記組成物を加熱することからなるカチオン系触媒

の作用下で高分子量物質に変換し得る化合物若しくは化合物の混合物の高分子量物質への変換方法を提供することである。

好ましくは $R^6$ 及び $R^7$ は別々に基を表わす場合は、各々炭素原子数6ないし11のアリール基若しくはアリールオキシ基を表わし、または $R^6$ と $R^7$ とが一緒になって形成した炭素原子と水素原子のみから構成される単環式鎖を表わす。より好ましくは、 $R^6$ は各々1個または2個の炭素原子数1ないし4のアルキル基によってまたは1個または2個のフッ素原子、塩素原子または臭素原子によって場合によっては置換されてもよいフェニル基若しくはナフチル基を表わす。更に好ましくは $R^7$ はまた未置換または各々1個または2個の炭素原子数1ないし4のアルキル基によって、または1個または2個のフッ素原子、塩素原子または臭素原子によって置換されたフェニル基、フェノキシ基、ナフチル基またはナフチルオキシ基を表わす。 $R^6$ 及び $R^7$ が一緒になって二価の基を表わす場合は、更に好まし

(4)

キフルオロホスフェート、メチルジフェノキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、p-トリルフェノキシ-p-トリルオキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、エチル(エチルスルホニルメチル)-p-トリルオキシ-スルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、o-クロロフェノキシ-p-トリル-p-フェノキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、1-フェノキシ-1-オキシド-テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロホスフェート、1-フェノキシ-1-オキシド-テトラヒドロチオフェニウムテトラフルオロボレート及び1-フェノキシ-1-オキシド-テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロアンチモネート。

式VIで表わされる塩は一般に公知であり(チャーキー(Chakey)、スノジン(Snodin)、スチーブンス(Stevens)及びホイティング(Whitting)、ジャーナルオブケミカルソサイティー(J.Chem.Soc.)(C), 1970, 682-6参照)、

(24)

くは $R^6$ 及び $R^7$ は基 $-CH_2-$ を表わす。

$R^6$ は更に好ましくは未置換または各々炭素原子数1ないし4の1個若しくは2個のアルキル若しくはアルコキシ基によって、1個若しくは2個のニトロ基によってまたは1個若しくは2個のフッ素原子、塩素原子若しくは臭素原子によって置換されたフェニル基若しくはナフチル基を表わす。

Mは好ましくはホウ素、リン、ヒ素、アンチモンまたはビスマス特にホウ素またはリンを表わす。

アニオン $MX_n^-$ は、例えばヘキサクロロビスマスエートであってもよいが、好ましくはヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロホスフェートまたはテトラフルオロボレートを表わす。

適当なスルホキソニウム塩としては例えば次の化合物が挙げられる：ジフェニルフェノキシスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルジフェノキシスルホキソニウムヘキ

(25)

そして適当なスルホンまたは次式VIII:



(式中、 $R^6$ 及び $R^7$ は前記の意味を表わす。)で表わされるアルカンスルホン酸若しくはアレーンスルホン酸のアリールエステル(例えばジメチル、スルホン、テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド、フェニルメタンスルホネートまたはフェニルベンゼンスルホネート)の過剰量の存在下で次式VII:



(式中、 $R^8$ 、M、X及びnは前記の意味を表わす。)で表わされる相応するアレーンジアゾニウム塩の分解によって得られる。

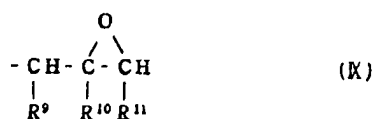
b)の使用量は組成物<sup>(26)</sup>化学線の照射またはこの組成物を加熱して重合を誘起させるのに十分な量である。通常a)成分100重量部当りb)成分0.1ないし7.5特に0.5ないし6重量部使用される。

成分a)は好ましくは1,2-エポキシド、ビニ

(26)

ルモノマー若しくはプレポリマー、アミノプラスト若しくはフェノプラストである。例えばエビクロロヒドリン、プロピレンオキシドのようなモノ-1,2-エポキシドまたはn-ブチルグリシジルエーテル若しくはフェニルグリシジルエーテルのような一価アルコール若しくはフェノールのグリシジルエーテルであり得る；また例えばグリシジルアクリレート若しくはメタクリレートのようなグリシジルエステルであり得る。

好ましくはエポキシド樹脂特に酸素原子を直接結合した次式 K：



(式中、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{11}$ は $\text{R}^{10}$ が水素原子若しくはメチル基を表わす場合には、各々水素原子を表わし、 $\text{R}^{10}$ が水素原子を表わす場合には $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{11}$ は一緒になって $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を表わす。)で表わされる少なくとも1個の基を含有するエポキシド

44

シジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートのビニル重合によって得られる。

更に例えば分子当たり少なくとも2個の遊離のアルコール性ヒドロキシル基及び/またはフェノル性ヒドロキシル基を含有する化合物を適当なエビクロロヒドリンとアルカリ性の条件下或いは酸性触媒の存在下で反応させ、その後アルカリで処理することにより得られるポリグリシジル及びポリ(p-メチルグリシジル)エーテルが挙げられる。これらエーテルはエチレングリコール、ジエチレングリコール及び高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1,2-ジオール及びポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン1,5-ジオール、ヘキサシクロ2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ソルビトール及びポリ(エビクロロヒドリン)のような非環式アルコールから；レゾルシノール、キニトール、

45

樹脂である。

このような樹脂としては例えば分子当たり2個若しくはそれ以上のカルボン酸基を含有する化合物と、エビクロロヒドリン、グリセロールジクロロヒドリンまたはp-メチルエビクロロヒドリンとをアルカリの存在下で反応させることにより得られるポリグリシジル及びポリ(p-メチルグリシジル)エステルが挙げられる。このようなポリグリシジルエステルは、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アセライン酸、セバシン酸または二置化若しくは三置化リノール酸のような脂肪族ポリカルボン酸から；テトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及び4-メチルヘキサヒドロフタル酸のような脂環式ポリカルボン酸から；及びフタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸のような芳香族ポリカルボン酸から誘導することができる。他の適当なポリグリシジルエステルは、ビニル酸のグリシジルエステル特にグリ

46

ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン及び1,1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキ-3-エンのような脂環式アルコールから；及びN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン及びp,p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのような芳香族環を有するアルコールから製造することができる。またはこれらはレゾルシトール及びハイドロキノンのような単環フェノールから及びビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(或いはビスフェノールAとして知られている)、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール及びフルフルアルデヒドのようなアルデヒドとフェノール自体若

47

しくは環が塩素原子または各々炭素原子数9までを含有するアルキル基によって置換されたフェノール（例えば4-クロロフェノール、2-メチルフェノール及び4-第三ブチルフェノール）とから形成されたノボラックのような多環フェノールから製造することができる。

ポリ(N-グリシジル)化合物としては、例えばアニリン、n-ブチルアミン、ビス(4-アミノ-フェニル)メタン及びビス(4-メチルアミノフェニル)メタンのようなアミンのN-グリシジル誘導体；トリグリシジルイソシアヌレート；及びエチレン尿素及び1,3-プロピレン尿素のような環状アルキレン尿素のN, N'-ジグリシジル誘導体及び5,5-ジメチルヒダントインのようなヒダントインのN, N'-ジグリシジル誘導体を使用することもできる。しかしながら一般にはこれらは好ましくない。

ポリ(s-グリシジル化合物)として、例えばエタン-1,2-ジチオール及びビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルのようなジ

(2)

キサテトラシクロ〔6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>〕ウンデシ-9-イルオキシ〕エタン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3', 4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレート及びこの6,6'-ジメチル誘導体、エチレングリコールビス(3,4-エポキシシクロヘキサ-カルボキシレート)、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-8,9-エポキシ-2,4-ジオキサスピロ-(5,5)-ウンデカン及びエポキシド化ブタジエン若しくはブタジエンとエチレン系化合物（例えばスチレン及び酢酸ビニル）との共重合体を使用することもできる。

所望によつては、エポキシド樹脂の混合物を使用することができる。

本発明に使用するのに特に好ましいエポキシド樹脂は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びビス(4-ヒドロキシ-フェニル)メタンのような二価フェノールの及びブタン-1,4-ジオールのような二価アルコールの前駆されていてもよいジグリシジルエーテル

(2)

チオールのジ-(s-グリシジル)誘導体を使用することもできるが、これらはまた好ましくはない。

R<sup>9</sup>及びR<sup>11</sup>が一緒になって-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-基を表わす式Kで表わされる基を有するエポキシド樹脂としては、例えばビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2,3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル及び1,2-ビス(2,3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタンが挙げられる。

異なる種類のヘテロ原子に結合した1,2-エポキシド基を有するエポキシド樹脂としては、例えばリチル酸のグリシジルエーテル-グリシジルエステルを使用することができる。

エポキシド基の一部または全てが末端にないエポキシド樹脂としては、例えばビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、4-オキサテトラシクロ〔6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>〕ウンデシ-9-イルグリシジルエーテル、1,2-ビス(4-オ

(2)

である。

所望によつてはエポキシド樹脂は、多価アルコール即ち分子当たり少くとも2個のアルコール性好ましくは第一ヒドロキシル基を有する化合物と一緒に硬化させてもよい。好ましくは多価アルコールは、エポキシド樹脂の1,2-エポキシド当たり0.5ないし1.5特に0.75ないし1.25のアルコール性ヒドロキシル基を供給するのに十分な量存在させる。多価アルコールは好ましくは炭素原子と水素原子のみからなるアルコール性ヒドロキシル基に加えて、場合によつてはエーテル酸素原子、アセタールまたはカルボニルオキシ基として存在する酸素原子及びハロゲン原子を含有する。多価アルコールが分子数少くとも100そして特に1000以上であるのが更に好ましい。適当な多価アルコールとしては例えばポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレングリコール)、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリエピクロロヒドリン、エチレンオキシド、プロピレンオキシ

(2)



ドまたはテトラヒドロフランのグリセロール若しくは1,1,1-トリメチロールプロパンの存在下でのテトラヒドロフランの重合によって得られるポリ(オキシエチレン)-、ポリ(オキシプロピレン)-及びポリ(オキシテトラメチレン)トリオール、ヒドロキシル-末端ポリカプロラクトン、スチレンとアリルアルコールとの共重合体、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシル含有ポリビニルアセタール及びセルロースの部分エステル例えばアルロースアセテートブチラートが挙げられる。

重合し得るビニルモノマー及びブレポリマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アリルベンゼン、ジビニルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、4-ビニルシクロヘキ-1-エン、N-ビニルピロリジン-2-オン、N-ビニルカルバゾール、アクロレイン、イソプレン、ブタジエン、ビベリレン、酢酸ビニル、及びイソブチルエーテル、メチルビニルエーテルのよう

(33)

4のアルキル基またはアセチル基を表わす。)で表わされる基の少なくとも2個を含有する。このようなアミノプラストとしては、例えば下記アミド及びアミド様物質のN-ヒドロキシメチル、N-メトキシメチル、N-ブトキシメチル及びN-アセトキシメチル誘導体が挙げられる。

なビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、エチレングリコールとポリ(オキシエチレングリコール)とのビニルエーテル及び各々が3,4-ジヒドロ-2H-ピラン環の一部を形成する少なくとも2個の環状ビニルエーテル基を有する環状ビニルエーテル、例えば3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-イルメチル3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボキシレート及びこのブレポリマーが挙げられる。好ましくはビニル化合物は、脂肪族一価アルコールのビニルエーテル及び3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-イルメチル3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボキシレート及びこのブレポリマーである。

a)成分として好ましいアミノプラストは、分子当たり1個若しくは複数個のアミド若しくはチオアミド窒素原子に直接結合した次式：



(式中、 $R^{12}$ は水素原子、炭素原子数1ないし

(34)

I 尿素、チオ尿素及び次式X：



(式中、 $R^{13}$ は酸素原子または硫黄原子を表わし、 $R^{14}$ は次式X：



(式中、 $R^{15}$ は前記の意味を表わす。)で表わされる基またはメチル基、メトキシ基またはヒドロキシル基によって置換されていてもよく、そして $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{N}(R^{15})-$ (式中、 $R^{15}$ は炭素原子数4までのアルキル若しくはヒドロキシルアルキル基を表わす。)基で中断されていてもよい二価の基を表わし、該二価の基はメチル若しくはメトキシ置換基または $-\text{CO}-$ 若しくは $-\text{N}(R^{15})-$ 中断基のほかに炭素原子数2ないし4を含有する。)で表わさ

れる環式尿素。

このような環式尿素としては、例えばエチレン尿素（イミダゾリジン-2-オン）、ジヒドロキシエチレン尿素（4,5-ジヒドロキシイミダゾリジン-2-オン）、ヒダントイン、ウロン（テトラヒドロ-オキサジアジン-4-オン）、1,2-プロピレン尿素（4-メチルイミダゾリジン-2-オン）、1,3-プロピレン尿素（ヘキサヒドロ-2H-ピリミド-2-オン）、ヒドロキシプロピレン尿素（5-ヒドロキシヘキサヒドロ-2H-ピリミド-2-オン）、ジメチルプロピレン尿素（5,5-ジメチルヘキサヒドロ-2H-ピリミド-2-オン）、ジメチルヒドロキシプロピレン尿素及びジメチルメトキシプロピレン尿素（4-ヒドロキシ-及び4-メトキシ-5,5-ジメチルヘキサヒドロ-2H-ピリミド-2-オン）、5-エチルトリアジン-2-オン及び5-（2-ヒドロキシエチル）-トリアジン-2-オンが挙げられる。

(35)

ヒドの縮合生成物及びこのような縮合生成物と炭素原子数1ないし4の脂肪族一価アルコールとの部分的若しくは完全にエーテル化した生成物である。

好ましいフェノプラストは、フェノールとアルデヒドとから製造したレゾールである。適当なフェノール類としてはフェノール自体、ノゾルシノール、2,2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパン、p-クロロフェノール、各々炭素原子数1ないし9の1個若しくは2個のアルキル基で置換されたフェノール例えばo-、m-及びp-クレゾール、キシレノール、p-第三ブチルフェノール、p-ノニルフェノール及びフェニル基で置換されたフェノール特にp-フェニルフェノールが挙げられる。フェノールと縮合させるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒドが好ましいがアセトアルデヒド及びフルフルアルデヒドのような他のアルデヒドを使用することもできる。所望によってはこのような硬化性フェ

(37)

II 炭素原子数4までを含有する脂肪族一価及び二価アルコールのカーバメート及びジカーバメート例えばメチル、エチル、イソプロピル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、2-ヒドロキシ-n-プロピル及び3-ヒドロキシ-n-プロピルカーバメート、エチレン及び1,4-ブチレンジカーバメート。

III アセトグアナミン、ベンゾグアナミン及びアジボグアナミンのようなメラミン及び他のポリアミノ-1,3-トリアジン。

所望によっては、N-ヒドロキシメチル基とN-アルコキシメチル基の両方またはN-ヒドロキシメチル基とN-アセトキシメチル基の両方を含有するアミノプラストを使用することができる（例えば1個ないし3個のヒドロキシル基がメチル基でエーテル化されたヘキサメチロールメラミン）。

好ましいアミノプラストは、尿素、ウロン、ヒダントインまたはメラミンとホルムアルデ

(36)

ヒドの縮合生成物とホルムアルデヒド樹脂の混合物を使用することができる。

好ましいレゾールは、フェノール、p-クロロフェノール、レゾルシノールまたはo-、m-若しくはp-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合生成物である。

好ましくは本発明の組成物は光重合させねばならない場合には、増感剤をも含有する。本発明者等は適当な増感剤を混入させることによって、硬化速度が更に増加し、そのためにより短い照射時間及び／またはより強力でない照射源の適用を可能とする。更に可視光線に対する感度も高められる。染料以外の増感剤特に少くとも3個の縮合ベンゼン環を有し、イオン化エネルギーが7.5eV以下である芳香族多環式化合物がより効果的であると判明した。このような増感剤としては、米国特許第4069054号明細書に記載のものが適しており、このようなものとしては、アントラセン、ルブレン、ペリレン、フェナンスレン、フル

(38)

オランテン及びビレンが挙げられる。a)の重量に対して、増感剤は0.1ないし2特に0.25ないし0.75重量%含有するのが好ましい。

光重合工程において、波長200ないし600nmの化学線を使用するのが好ましい。化学線の適当な光源は、カーボンアーク、水銀アーク、紫外線を発するリンの発光灯、アルゴン及びキセノングローランプ、タングステンランプ及び写真投影ランプが挙げられる。これらのうちで水銀アーク特に太陽灯、螢光太陽灯及びハロゲン化金属灯が最も適している。照射に必要な時間は、例えば使用する個々の重合性基質、光源の種類及び照射物質からの距離を含んだ種々の要因に依存する。適当な時間は、光重合技術に通じた者によって容易に決めることができる。下記の方法のように、このように光重合した生成物を、混合しており熱硬化剤によって加熱してなお硬化し得なければならない場合には、勿論照射は熱硬化剤によって光重合生成物の実質上の熱硬化が起

(39)

ともできる。光重合を適用する場合には、ガラスのように少くとも1つが化学線に対して透明である2個の物体の表面間に本発明の組成物の層をサンドイッチし、それから集成体を加熱若しくは照射しそして所望によっては加熱して重合を完了させることができる。

本発明の組成物は、シート成形用コンパウンドを含む繊維強化複合材料の製造にも使用される。

本発明の組成物は、織布若しくは不織布、一方向長さまたはチョップトストランドの形であってもよい強化用繊維（ストランド、フィラメント及びホイスキーを含む）、特にガラス、ホウ素、ステンレス鋼、タングステン、アルミナ、炭化珪素、アスベスト、ポタシウムチタネートホイスキー、ポリ(m-フェニレン イソフタルアミド)、ポリ(p-フェニレン テレフタルアミド)またはポリ(p-ベンズアミド)のような芳香族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはカーボンに液体形で直接適用

(41)

る以下の温度で実施する。

本発明の組成物を実質上熱だけで重合させねばならない場合には、好ましくは100℃ないし175℃の温度で好ましくは3ないし20分間加熱する。

本発明の組成物は、表面塗料として使用することができる。本発明の組成物は、銅、アルミニウム、鋼、カドミウム、亜鉛、紙または木のような基質に好ましくは液体として塗布し、照射若しくは加熱することができる。マスクを通して照射することによって塗膜の一部を光重合させ、照射しなかった部分を溶媒で洗浄して、光重合した不溶部分を正しい位置に残しながら未重合部分を除去することができる。このように本発明の組成物は印刷版及び印刷回路の製造に使用することができる。光重合性組成物から印刷版及び印刷回路を製造する方法はよく知られている（例えば英国特許第1495746号明細書参照）。

本発明の組成物は、接着剤として使用するこ

(40)

ることができる。繊維強化複合材料は、有利には僅かの張力下で光重合組成物のフィルム上に置き、それから次にこのようなフィルムを所望によっては上面上に置いてよく、それから集成体を加熱しながら加圧するパッチ法によって製造することもできる。繊維強化材料を光重合組成物のフィルムと接触させ、それから所望によってはこのような第2のフィルムを繊維強化材料の逆の面に置きそして熱と圧力を適用することにより連続的に製造することもできる。より好都合には、好ましくはベルト若しくは可剥性シートによって逆の面上に支持させたこのような2枚のフィルムを、各照射面に接触するように繊維強化材料に同時に適用する。このような2枚のフィルムを適用する場合は、このフィルムは同一若しくは異なっているいてもよい。

多層複合材料は、1個若しくはその以上の繊維強化材料の間に送込んだフィルム及び層を加熱及び加圧することによって製造することができる。強化材料として一方向繊維を使用する場

(42)

合には、これらの連続層は架橋構造を形成させるために配向させることができる。

繊維強化材料と共に、金属箔（例えばアルミニウム、銅またはチタン）のような他の種類の強化剤またはプラスチック材料のシート（例えば芳香族若しくは脂肪族ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホンまたはポリカーボネート）またはゴム（例えばネオプレンまたはアクリロニトリルゴム）のシートを使用することができる。

或いは強化繊維と本発明の組成物の混合物を、直接複合材料を形成させるために加熱する。

シート成形用コンパウンドの製造において、本発明の組成物は、チョップトストランド強化材及び他の成分と共に支持シートを通して層中に照射させるか或いは加熱する。

重合性組成物は、好ましくは複合材料が合計20ないし80重量%の組成物を含有するように、従って強化材が80ないし20重量%であるように適用する。より好ましくは、合計30ないし50重量%の組成物が使用される。

(43)

は樹脂の硬化を完了させるために加熱する。

従ってそれ故本発明の他の具体例は、エポキシ樹脂若しくはフェノブラストを、エポキシ樹脂若しくはフェノブラストの重合のための有効量の式Ⅳで表わされるアリールオキシスルホキソニウム塩とB-段階の生成物を形成させるためのエポキシ樹脂若しくはフェノブラストの潜熱硬化剤の硬化量の存在下で照射させ、そして所望によってはこれを加熱することによって組成物の硬化を完了させる。

更に本発明の具体例は、エポキシ樹脂若しくはフェノブラスト、組成物を化学線に照射することによって該エポキシ樹脂若しくはフェノブラストを重合させるための有効量の式Ⅳで表わされるアリールオキシスルホキソニウム塩及びエポキシ樹脂若しくはフェノブラストの潜熱硬化剤の硬化量を含有する組成物からなる。

エポキシ樹脂組成物の適当な熱活性架橋剤としては、無水ポリカルボン酸、アミンの錯体

(45)

本発明の組成物は、バテ及び充てん剤の製造に有用である。本発明の組成物は、被覆すべき製品を液体組成物中に浸漬し、引き上げ、付着した被膜を加熱または照射して光重合させ（ここで固化する）そしてその後所望によって加熱する浸漬被覆として使用することができる。

本発明者等は、アリールオキシスルホキソニウム塩を使用し、2段階でエポキシ樹脂及びフェノブラストを硬化できることを見出した；樹脂を最初にアリールオキシスルホキソニウム塩とエポキシ樹脂またはフェノブラストのための潜熱活性化架橋剤の存在下で化学線を照射することによって部分的に硬化したB-段階に変換させ、そして第二工程で部分的に硬化した組成物を、熱活性架橋剤によって硬化が完了するように加熱する。このようにして液体若しくは半液体組成物を製造することができ、それからこれを固化させるために照射しながら造形することも基質に含浸させるのに使用することもできる；それから固化した物質を所望によって

(44)

特にエチルアミン、トリメチルアミン及びn-オクチルジメチルアミンのような第一若しくは第三脂肪族アミンと三弗化ホウ素若しくは三塩化ホウ素との錯体及び溶媒化フルオライドキレートが挙げられる。

芳香族ポリアミンとイミダゾールは、おそらくは発生した酸触媒とアミンとの反応によりあまりよくない結果が得られるので好ましくない。比較的粗粒子である場合には、ジシアンジアミドを好都合に使用することができる。

レゾールの適当な熱活性架橋剤としては、ヘキサメチレンテトラミン及びバラホルムが挙げられる。

光重合後の熱硬化に必要な加熱温度及び時間並びに熱活性硬化剤の割合は、日常実験によって容易に見出されそしてエポキシ樹脂とフェノール-アルデヒドレゾールの熱硬化に関して既に十分知られているものから容易に導きだせる。

光重合後に熱硬化させることができるエポキ

(46)

シド基またはフェノール系ヒドロキシ基を有する樹脂を含有する組成物は、多層印刷回路の製造に特に有用である。

通常多層印刷回路は、数個の銅の両面印刷回路板から互いに積層して製造されそして通常はB一段階のエポキシ樹脂若しくはフェノール-ホルムアルデヒド樹脂を含浸させたガラス繊維の絶縁シートで互いに分離されている。熱硬化剤を回路板中の光重合性樹脂の層に混合しない場合には、プレートと交互に重ねる絶縁層（好都合にはエポキシ樹脂若しくはフェノール-ホルムアルデヒド樹脂プレプレグである）中に混入させることができる；プレプレグがあまり厚くない場合には、プレプレグ中に含有している十分な量の熱硬化剤が光重合させたエポキシ樹脂若しくはフェノール-ホルムアルデヒド樹脂の架橋反応を誘発させるために移行する。積層物を加熱しそして層と一緒に接合させるために圧縮する。しかしながら通常の光重合性物質は、銅若しくは樹脂-含浸ガラス繊維シート

(47)

射させながらマンドレル若しくは巻型のまわりにまく。このようなフィラメント巻線は、硬質巻線が一工程で形成される時よりはより容易にマンドレル若しくは巻型の除去を可能とする程度の柔軟性をまだ有している。必要な場合には、巻線は組成物を架橋させるために加熱する。

更にこのような適用においては、液体形の組成物の層が固化して、一緒に結合されるべき2個の表面間に置かれそして接触してフィルム接着層を生ずるまで照射し、そして集成体を加熱して組成物を完全に架橋させる。フィルムは、剥離し得るシート例えばポリオレフィン、ポリエステルまたはシリコン離型剤の塗膜を有するセルロース紙シートを一方の面に備えていてもよい。集成体の取扱いに、フィルムが粘着性の表面を有する場合は、しばしばより容易になる。このようなフィルムは室温で粘着性であるが、組成物の完全な架橋に適用される加熱条件下で硬質、不溶、不融の樹脂に架橋する物質をフィルムに塗布することによって製造すること

(49)

のいずれかと強い結合を形成しない。まだ銅を覆っている光重合体で結合されている積層物は、それ故本来弱くそして使用に際し層剥離を生じ得る。それ故強力な溶媒または例えばブラシによる機械的方法によってエッチング工程後に残留している感光性重合体を除去するのが通常のプラクティスである。このような剥ぎ取り工程は、印刷回路の銅または回路レジスト上の積層物の表面を損じ得るので、板と一緒に結合させる前に光重合した物質を除去する必要性を回避する方法の必要性があった。本発明の組成物中の残留架橋基の存在は、板を結合させた時に架橋が起り、そのため銅及び樹脂含浸ガラス繊維基質に対して良好な接着性が得られ、前記言及した必要性を回避することを意味する；また高いガラス転移温度の生成物が得られる。

光重合後に熱硬化を本発明の組成物の他の適用は、フィラメント巻線にある。このように繊維強化剤の連続的トウに熱硬化剤を含有する組成物を含浸させ、それから化学線に巻線を照

(48)

ができる。しかしながら特に組成物の重合が進みすぎない場合には、更に処理しなくとも適度の粘着性を有している。適当な被覆体としては、鉄、亜鉛、銅、ニッケル及びアルミニウム、のような金属、セラミック、ガラス及びゴムが挙げられる。

次に実施例により本発明を説明する。特記しないかぎり「部」は「重量部」を意味す。

これら実施例に使用したアリアルオキシスルホキシニウム塩はチョークレイ (Chalkley) 他の前記引用文献中に記載のようにして製造した。実施例1

2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン50部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート30部、1,4-ビス(グリシジルオキシ)ブタン20部及びフェノキシ-p-トリル-p-トリルオキシスルホキシニウムヘキサフルオロホスフェート2部の混合物を形成させることによって硬化性組成物を製造した。この

(50)

組成物の10 $\mu$ m厚のフィルムをブリキ板上に塗布し、2個の中圧水銀アーク灯(80W/cm)を含有する「ミニニキュア」(Mini-cure)装置〔プライマーク(Primarc)Ltd〕を、ベルト速度30m/分の操作で1回通過させて、紫外線に暴露した。樹脂は硬質で3秒以下の耐溶媒性フィルム(即ちアセトンを吸収させた脱脂綿綿棒で20回以上の摩擦に耐えた)に硬化した。

## 実施例2

実施例1で作った硬化性フィルムの一部を、1mm厚のガラス板に10 $\mu$ m厚に塗布した。別のガラス板をこの上面に置き、この組成体に8cmの距離のプライマーク80W/cmの中圧水銀アーク灯から照射した。照射5秒後にガラス板は永久的一緒に結合した。

## 実施例3

3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-イルメチル 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボキシレート100部にフェノキシ-p-トリルオキシ-スルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェ

(51)

5秒後に不粘着性塗膜を得た。スルホキシニウム塩を省略した場合には、樹脂は照射によって粘着性のままであるがふき取りまたは水で容易に除去することができた。

## 実施例6

フェノキシ-p-トリル-p-トリルオキシスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート2部と2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン100部とからなる組成物の一部を、ブリキ板に10 $\mu$ mフィルムとして塗布した。この層に22cmの距離の400W高圧ハロゲン化金属石英灯(主として365nm帯に放射を有する)から照射した。5分照射後に、更に5分間放置して不粘着性になる僅かに粘着性のフィルムを得た。上記混合物の他の一部をビレン0.5%に加えた。この混合物を10 $\mu$ mフィルムとしてビレンのない混合物と同じ照射条件で照射して、45秒の照射後に不粘着性塗膜を得た。このフィルムはアセトンで除去することはできなかった。

(53)

ート2部を加えた。成分を十分に混合した後、混合物をブリキ板に10 $\mu$ m厚のフィルムとして塗布した。8cmの距離の80W/cm中圧水銀アーク灯から5秒間照射して、硬質、不粘着性塗膜を得た。

## 実施例4

P:D比1:1.6の市販のフェノール-ホルムアルデヒド レゾール100部にフェノキシ-p-トリル-p-トリルオキシ-スルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート2部を加えた。10 $\mu$ mフィルムとしての混合物を実施例3に記載の条件下で照射し、5秒後に硬質透明フィルムを得た。

## 実施例5

尿素:ホルムアルデヒド比1:1.4の高度に縮合した市販の尿素-ホルムアルデヒド樹脂100部にフェノキシ-p-トリル-p-トリルオキシ-スルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート2部を加えた。10 $\mu$ m厚のフィルムとしての混合物を実施例3に記載の条件下で照射し、

(52)

## 実施例7

10 $\mu$ m厚のフィルムとしての1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウム ヘキサフルオロホスフェート2部と2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン100部からなる混合物を、実施例2に記載の条件下で照射して、20秒照射後に不粘着性塗膜を得た。

## 実施例8

ヘキサフルオロホスフェートの代わりに1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウム テトラフルオロボレート2部を使用し、実施例7の手順を繰り返した。1分間照射後に不粘着性塗膜を得た。

## 実施例9

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサニルカルボキシレート100部にp-クロロフェノキシ-p-トリルフェノキシ-スルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート1部を加えた。混合物を10 $\mu$ mフィルム

(54)

ムとして実施例2に記載の条件下で照射して、1秒以下の照射後に硬質、耐溶媒性塗膜を得た。

#### 実施例10

フェニルジフェノキシスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート1部と2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン100部の混合物を、10 $\mu$ mフィルムとして実施例2に記載の条件下で照射して、1秒以下の照射後に硬質、耐溶媒性塗膜を得た。

#### 実施例11

2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン100部にメチルジフェノキシスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート1部を加えた。実施例2の手順に従って、5秒照射後に十分硬化した塗膜を得た。

#### 実施例12

メチルジフェノキシ類似物の代わりにジフェニルフェノキシスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート1部を使用して実施例11の手順を繰り返した。10秒照射後に硬質、硬

(55)

リグリシジルエーテル25部、n-オクチルジメチルアミンの三塩化ホウ素錯体4部及びp-クロロフェノキシ-p-トリルフェノキシスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート2部の混合物を形成させることによって液体組成物を調製した。この硬化性組成物をガラス布(平織)に含浸させることによってプレプレグを作るのに使用し、それから両面を8cmの距離の80W/cm中圧水銀アーク灯から5秒間照射した。6枚の10cmのプレプレグを12.0℃で1時間21MN/m<sup>2</sup>の圧力でプレスして6層のガラス布積層物を作った。ガラス58%からなるこの積層物は、層間剪断強さ448MN/m<sup>2</sup>であった。

#### 実施例16

2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンのジグリシジルエーテル(エポキシド分5.3当量/Kg)1g、1,1,2,2-テトラ(p-ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル(エポキシド分5.2当量/Kg)4g、臭素含有フェノールで軟化点約50℃でエポキシド分2

(57)

化した付着性フィルムが形成された。

#### 実施例13

1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウム ヘキサフルオロアンチモネート2部と2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン100部とからなる混合物の10 $\mu$ m厚の塗膜を使用して実施例2の手順で実施した。10秒間照射後不粘着性塗膜を得た。

#### 実施例14

「ミニ-キュアー」操盤をベルト速度90m/分で操作する以外は実施例1の手順を繰り返した。樹脂は19秒内で硬質耐溶媒性塗膜に硬化した。

上記組成物の他の一部にビレン0.5%を加えた。この混合物を同じ照射条件で照射して、僅か10秒後に不粘着性塗膜を得た。

#### 実施例15

2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン75部、エポキシド分5.6当量/Kgのフェノールホルムアルデヒドノボラックのポ

(56)

当量/Kgに前駆させた2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンのジグリシジルエーテル5g及びp-クロロフェノキシ-p-トリルフェノキシスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート0.1gをシクロヘキサノン10gに溶かした溶液を調製した。銅被着積層物をこの組成物で被覆し、溶媒を蒸発させて約10 $\mu$ m厚のフィルムとした。22cmの距離の500W中圧水銀灯を使用し、このフィルムにネガを通して10分間照射した。照射後画像をトルエンで現像し、照射後トルエンで画像を発現させ、未照射域を洗い流して銅上に良好なレリーフ画像を残した。それから未塗布の銅域を3.5%塩化第二鉄水溶液(41%重量/重量FeCl<sub>2</sub>)を使用してエッチングし、塗布域はそのまま残した。

#### 実施例17

この実施例は照射による多価アルコールとエポキシド樹脂の共硬化を説明する。

3,4-エポキシシクロヘキサリメチル3,4-エポキシシクロヘキサリカルボキシレート100部、

(58)

ヒドロキシル分 356 当量/Kg の市販のステレン-アリルアルコール共重合体(モンサント ケミカル社の "RJ100") 100 部及び p-クロロフェノキシ-p-トリルフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 2 部からなる組成物をブリキ板上に 10 $\mu$ m 厚の塗膜としてブリキ板上に塗布し、中圧水銀アーク灯 (80W/cm) から照射した。2 秒間で不粘着性柔軟な塗膜が形成された。

#### 実施例 18

この実施例においては、本発明の触媒を従来技術の触媒と光重合の誘発における効能を比較した。

触媒 2 部、2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン 50 部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 30 部及び 1,4-ジグリシジルオキシブタン 20 部から組成物を調製した。ブリキ板上に 10 $\mu$ m 厚のフィルムを塗布し、ベルト速度 60m/分 で操作したミニキュ

(59)

いて、より活性なものの 1 つであることが示されている。

a 及び b の組成物中で使用されているスルホキソニウム塩の先行技術のもの以上の優秀性は、明らかに示されている。

#### 実施例 19

これ及び次の実施例は、本発明の組成物の熱硬化を説明する。

1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウム ヘキサフルオロホスフェート 2 部を、2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)-プロパン 98 部と混練した。混合物の試料 159 はまだ流動性であるが 60℃、24 時間加熱後にもゲル化しなかった；試料 159 を 110℃ 及び 150℃ で加熱して、17 分及び 6 分間それぞれ硬化させた。組成物は溶であること(即ち約室温での未硬化状態では長い貯蔵寿命を有するが、高温で加熱すると急速に硬化する)を示した。

(61)

ア- (Minicure) \* 装置 (実施例 1 に記載した) を 2 回通過させて紫外線を照射した。塗膜が不粘着性になるのに必要な照射時間を次表に掲げた。

組成物	触 媒	不粘着性になる時間(秒)
a	フェノキシ-p-トリル-p-トリルオキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート	7
b	フェニルジフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート	13
c	トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート	42
d	3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート	43

上記したように、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、商業的にエポキシ樹脂の光重合に使用されている。エポキシ樹脂の光重合にも適するとして上記特許文献に提案されているヨードニウム塩の 3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェートは、本発明者の未刊行実験にお

(60)

#### 実施例 20

フェニルジフェノキシスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート 2 部及び 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 98 部からなる組成物を、ブリキ板上に 10 $\mu$ m 厚のフィルムとして塗布し、120℃ で 15 分間加熱した。硬質不粘着性塗膜を得た。

#### 実施例 21

1-フェノキシ-1-オキシドテトラヒドロチオフェニウム ヘキサフルオロホスフェート 2 部と実施例 4 で使用したフェノール-ホルムアルデヒド レゾール 98 部の混合物をブリキ板上に 10 $\mu$ m 厚の層として、110℃ で 15 分間加熱した。耐アセトン性の硬質塗膜を得た。

特許出願人

チバ ガイギー アクチングゼルシャフト

代 理 人

特 優 奨 (ほか 1 名)



(62)